

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-045661

(43)Date of publication of application : 14.02.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/20

C09K 11/06

H05B 33/14

(21)Application number : 2001-234464

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 02.08.2001

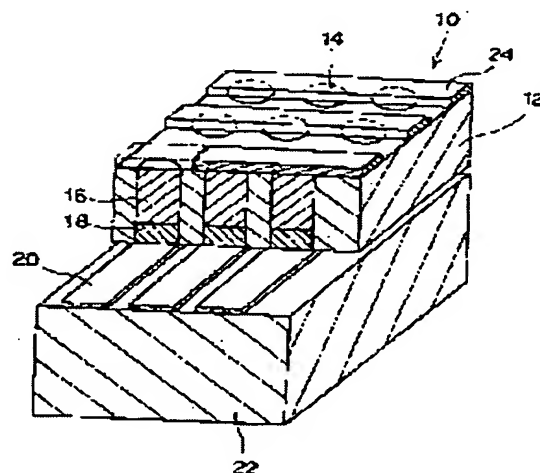
(72)Inventor : MIYASAKA TSUTOMU
ARAKI YASUSHI

(54) LIGHT-EMITTING NANOSTRUCTURE AND LIGHT-EMITTING ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting nanostructure and a light-emitting element having a high emission efficiency and improved particularly for the efficiency of taking out light.

SOLUTION: The light-emitting nanostructure has a support having a plurality of mutually independent pores with average aperture diameters of 50 nm to 200 nm and a depth of 2000 nm or less and a porous surface on which the apertures of the plurality of pores are positioned; and a light-emitting organic material and a charge-transport material both of which are enveloped in the plurality of pores. The light-emitting element using the nanostructure is also disclosed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-45661

(P2003-45661A)

(43)公開日 平成15年2月14日(2003.2.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト(参考)
H 0 5 B 33/20		H 0 5 B 33/20	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
	6 8 0		6 8 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 14 頁)

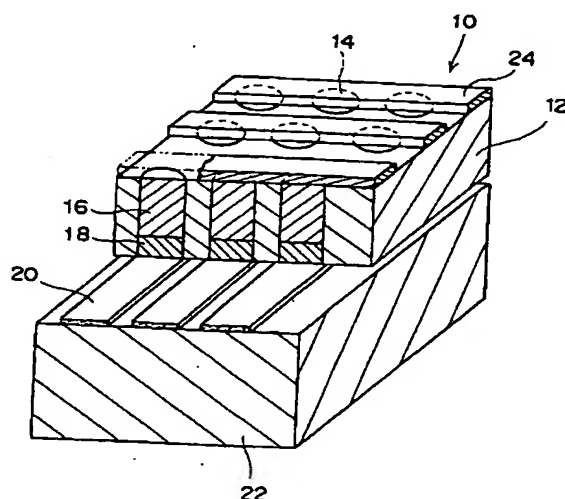
(21)出願番号	特願2001-234464(P2001-234464)	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成13年8月2日(2001.8.2)	(72)発明者	宮坂 力 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72)発明者	荒木 康 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74)代理人	110000109 特許業務法人特許事務所サイクス (外 3 名) Fターム(参考) 3K007 AB03 BA00 EB00 FA00

(54)【発明の名称】 発光性ナノ構造体およびこれを用いた発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高い発光効率を有する、特に、光の取り出し効率が改善された、発光性ナノ構造体および発光素子を提供する。

【解決手段】 開口部の平均口径が50nm~200nmで、且つ深さが2000nm以下の互いに独立した複数の細孔および該複数の細孔の開口部が配置された多孔性の面を有する支持体と、前記複数の細孔に内包された発光性有機材料および電荷輸送性材料とを有する発光性ナノ構造体、およびこれを用いた発光素子である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 開口部の平均口径が50nm～200nmで、且つ深さが2000nm以下の互いに独立した複数の細孔および該複数の細孔の開口部が配置された多孔性の面を有する支持体と、前記複数の細孔に内包された発光性有機材料および電荷輸送性材料とを有する発光性ナノ構造体。

【請求項2】 前記発光性有機材料が、電界発光性であることを特徴とする請求項1に記載の発光性ナノ構造体。

【請求項3】 前記複数の細孔の少なくとも一部を構成している材料が絶縁性材料であることを特徴とする請求項1または2に記載の発光性ナノ構造体。

【請求項4】 前記絶縁性材料が、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび炭化珪素から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の発光性ナノ構造体。

【請求項5】 前記電荷輸送性材料が、電子輸送材料であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の発光性ナノ構造体。

【請求項6】 前記電荷輸送性材料に少なくとも接触して配置された導電性層を有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の発光性ナノ構造体。

【請求項7】 前記発光性有機材料の発光が、リン光であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の発光性ナノ構造体。

【請求項8】 前記発光性有機材料が、金属錯体であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の発光性ナノ構造体。

【請求項9】 前記発光性有機材料が、高分子化合物であるまたは高分子化合物とともに細孔に内包されていることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の発光性ナノ構造体。

【請求項10】 前記複数の細孔のうち少なくとも2つの隣り合う細孔に内包された発光性有機材料の発光波長領域が互いに異なることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の発光性ナノ構造体。

【請求項11】 前記発光性有機材料が、前記複数の細孔の内部において、厚みが20nm～1900nmの有機層を形成していることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の発光性ナノ構造体。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか1項に記載の発光性ナノ構造体を用いて構成された発光素子。

【請求項13】 露光用光源として用いられることを特徴とする請求項12に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光性有機材料を用いた発光性ナノ構造体およびそれを用いた発光素子の技術分野に属し、詳細には、超高画素密度のカラー発光

表示素子および多色性光源等に適用可能な、発光効率および指向性が改善された発光性ナノ構造体および発光素子の技術分野に属する。

【0002】

【従来の技術】有機発光素子は容易に面状光源が得られることから、フラットディスプレイへの適用等を目指して、非常に多くの研究機関により研究がなされている。通常、有機発光素子は基板の上に設置された透明電極の上に、有機材料からなるホール輸送層、発光層および電子輸送層を塗布または蒸着し、その上に陰極を配置し作製される。その素子に電圧を印加すると、透明電極側からホールが、陰極側から電子が注入され、それらのキャリアが発光層で再結合し有機発光材料の励起状態を生成する。発光素子の発光現象は、その励起状態から基底状態に失活する際に光子を放出することに基づく。該有機発光素子の外部量子効率、近年飛躍的に向上し、例えば3重項を利用したオルトメタル化錯体ドーパ素子は、20%近くの効率を達成したとの報告もされている。該素子の量子効率の損失は、ほとんどが光の取り出し効率での損失であるという説があり、そのため発光した光を効率よく基板面側から取り出すことが近年の非常に重要なテーマとなっている。

【0003】一方、発光素子など固体光エレクトロニクス素子の開発を支える固体の微細加工技術は、光や電子線によるリソグラフィーを駆使した三次元微細加工技術によって着実に進歩してきた。その先導技術である半導体DRAM (Dynamic Random Access Memory) の微細加工も、ムーア則に従い3年間におよそ4倍のペースで高集積化を実現した。しかし今後は、光加工技術における線幅の物理限界(約100nm)の問題、また、この限界を超えたサイズの固体薄膜や三次元構造体では目的とする電気的特性などの性能の確保が困難となる問題など、さらなる機能集積を光加工技術のみに依存することには技術開発の障壁が極めて大きいのが現状である。したがって極微小なナノ空間に信頼性の高い機能を付与するには、従来の光加工技術の延長線上で極限を目指す「トップダウン」のやり方は困難と考えられる。そのような背景から、固体の100nm以下の超微細加工法として、化学反応における自己組織化を利用する細孔形成法が見直されている。

【0004】その1つは、H. Masudaら、Science, 268, 1466 (1995)に報告される陽極電解酸化法による細孔配列アルミナ膜の形成である。例えば、特開平6-32675号公報には、自己組織化で作製した陽極酸化アルミナ皮膜を出発として、細孔の凹凸構造をポリメタクリル酸メチルなどの重合体に一度転写した後、転写体上にゾルゲル反応などによって各種の無機金属酸化物の多孔質層を形成させる方法が開示されている。また、特開平6-200378号公報には、この転写方法によって作られる金属などの多孔性構

造体、特開平8-186245号公報にはシリコンなどを主体とする多孔性構造体が開示されている。これらの多孔性無機構造体に形成された数10～数100nmの口径の細孔とその規則的配列は、ナノ空間を利用した超微細な素材の固定や幾何学的配向化による機能の発現に有用であり、細孔中にゲスト材料を充填させることによって素子としての新しい機能を付与する研究も展開している。例えば、特開平10-284766号公報には、細孔中に磁性をもつ極微小材料を導入し磁気抵抗効果を発現する方法、特開2000-31462号公報には、

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの従来の方法では、一定の形状を有する固体の結晶または粒子を収容する空間として細孔が用いられており、有機分子など数nm以下の極めて小さい機能体を細孔内に閉じ込めて有機発光素子などの分子機能の発現に応用する試みはなんらなされていない。また、有機EL素子の発光特性の改善においても、数十nmサイズの細孔の集合体であるナノ構造体を発光の場として利用した技術についてはなんら提案されていない。

【0006】本発明は、高い発光効率を有する、特に、光の取り出し効率が改善された、発光性ナノ構造体および発光素子を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の課題は本発明を特定する下記の事項およびその好ましい態様により達成された。

(1) 開口部の平均口径が50nm～200nmで、且つ深さが200nm以下の互いに独立した複数の細孔および該複数の細孔の開口部が配置された多孔性の面を有する支持体と、前記複数の細孔に内包された発光性有機材料および電荷輸送性材料とを有する発光性ナノ構造体。

(2) 前記発光性有機材料が、電界発光性であることを特徴とする(1)に記載の発光性ナノ構造体。

(3) 前記複数の細孔の少なくとも一部を構成している材料が絶縁性材料であることを特徴とする(1)または(2)に記載の発光性ナノ構造体。

(4) 前記絶縁性材料が、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび炭化珪素から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする(3)に記載の発光性ナノ構造体。

(5) 前記電荷輸送性材料が、電子輸送材料であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の発光性ナノ構造体。

(6) 前記電荷輸送性材料に少なくとも接触して配置された導電層を有することを特徴とする(1)～(5)

のいずれかに記載の発光性ナノ構造体。

(7) 前記発光性有機材料の発光が、リン光であることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の発光性ナノ構造体。

(8) 前記発光性有機材料が、金属錯体であることを特徴とする(1)～(7)のいずれかに記載の発光性ナノ構造体。

(9) 前記発光性有機材料が、高分子化合物であるまたは高分子化合物とともに細孔に内包されていることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の発光性ナノ構造体。

(10) 前記複数の細孔のうち少なくとも2つの隣り合う細孔に内包された発光性有機材料の発光波長領域が互いに異なることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載の発光性ナノ構造体。

(11) 前記発光性有機材料が、前記複数の細孔の内部において、厚みが20nm～1900nmの有機層を形成していることを特徴とする(1)～(10)のいずれかに記載の発光性ナノ構造体。

(12) (1)～(11)のいずれかに記載の発光性ナノ構造体を用いて構成された発光素子。

(13) 露光用光源として用いられることを特徴とする(12)に記載の発光素子。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。尚、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。本発明の発光性ナノ構造体は、平均口径が50nm～200nmで、且つ深さが200nm以下の互いに独立した複数の細孔および該複数の細孔の開口部が配置された多孔性の面を有する支持体と、前記複数の細孔に内包された発光性有機材料および電荷輸送性材料とを有することを特徴とする。

【0009】まず、本発明の発光性ナノ構造体の支持体が有する細孔について説明する。前記支持体には、可視光の波長より十分に小さい口径を有する複数の細孔(本明細書では「細孔」と表現するが、「小孔」等、他の表現もある)が形成されている。支持体は、これらの細孔が互いに近接し規則的に配列して集合してできたナノ構造体であり、典型的には平板状のナノ構造体である。細孔の開口部の形状は、点対称形の円形や多角形、線対称形の楕円形や多角形、非対称の無定形などいずれでもよく、目的に応じて適宜選択することができる。一般的には、円形および点対称の多角形(特に、三角形および六角形)である。前記細孔は、その深さ方向の全長にわたって断面が等しい形状と断面積を有するものでもよいし、深さとともに断面形状や断面積が変化する(連続的变化および断続的变化を含む)ものでもよい。後者の例としては、表面において断面積が大きく、深部において断面積が小さい細孔、表面において断面積が多角形で、

深部の断面が円形である細孔などが挙げられる。

【0010】細孔の平均口径とは、細孔の開口部のエッジ長を意味し、開口部が円の場合は直径、楕円形や多角形の場合は対角線を含めたエッジ間の長さのうち最も長い直線長を意味する。前記細孔の平均口径は50～200nmである。口径が50nm未満であると、細孔内への有機発光材料等の充填が困難になる。また、口径が200nmを超えると、後に述べる細孔形成のための自己組織化反応において、細孔の形状や、規則的配列の制御が不完全になるなど細孔の均一性がひずみやすい。この点において、平均口径は70～150nmであるのが好ましい。また、前記細孔の深さは、2000nm以下である。深さが2000nmを超えると、細孔内部の発光層ならびに電荷輸送層の厚さが大きくなって、内部抵抗が増加し、発光効率および発光特性を低下させるという影響がある。一方、細孔の深さが小さすぎると発光性有機材料等の充填が困難になる。このような観点から、前記複数の細孔の深さは100nm～1800nmであるのが好ましく、200nm～1000nmであるのがより好ましい。

【0011】前記細孔の口径(R)に対する深さ(L)の比(L/R)をアスペクト比と定義すると、前記細孔の好ましいアスペクト比は2～40であり、より好ましいアスペクト比は5～30である。

【0012】前記支持体が有する複数の細孔は、互いに独立している、即ち、2以上の細孔に通じる連絡路を有していないのが好ましい。前記支持体は、前記複数の細孔の開口部が、二次元的に規則性をもって配列された多孔性の面を有しているのが好ましい。「二次元的に規則性をもった配列」とは、開口部が互いに等しい間隔で二次元マトリクスを形成して配列している状態、または、細孔の開口部もしくは開口部の集団が二次元平面上に一定の規則的配置をもって分布している状態を意味する。前記多孔性の面は、網目構造を形成しているのが好ましい。前記二次元的に規則性をもった配列には、例えば、開口部が正三角形の頂点を占めるように規則的に網目状に配置された配列、開口部が市松模様を形成するように規則的に網目状に配置された配列、開口部がハニカム構造を形成するように網目状に配置された配列などが含まれる。前記多孔性の面のこのような網目構造は電子顕微鏡観察によって確認することができる。

【0013】前記多孔性の面における、細孔群の開口部の面積の占める割合が高い程、効率的に光機能を発現できるので好ましい。前記多孔性の面の全投影面積(細孔の開口部面積を含む)における、前記細孔群の開口部の投影面積の合計の占める割合を開口率と定義すると、好ましい開口率は30%以上であり、より好ましく60%以上である。

【0014】前記多孔性の面における細孔の平面密度(単位面積あたりの細孔数)は、通常、 $4 \times 10^8 \sim 5$

$\times 10^{11}$ 個/cm²であり、好ましくは $2 \times 10^9 \sim 10^{11}$ 個/cm²である。前記多孔性の面における細孔の開口部間のピッチを中心間の距離で定義したとき、好ましいピッチは100～800nmである。

【0015】本発明において、前記支持体が有する数10～数100ナノメートルサイズの細孔の配列は、物理的手段においては、光リソグラフィー法および電子線リソグラフィー技術によってはじめて部分的には可能となるが、しかし、量産のために、広い面積にわたって細孔ピッチを制御しながら加工することは、これらの手段によっても困難である。このような細孔の配列は、化学反応においてイオンや分子の拡散および輸送がかかわる自己組織化反応を制御することで作製することができる。自己組織化によって規則的細孔配列を持つ多孔質ナノ構造体を調製する方法として、H. Masudaら、Science, 268, 1466 (1995)に報告されるアルミナ皮膜の陽極電解酸化合成法が有用であり、本発明にも好ましく適用できる。また、H. Masudaら、Advanced Materials, 12, 444 (2000)に記載されるダイヤモンド多孔質ナノ構造体の作製の例など、この多孔質酸化アルミナ膜を鋳型材料に用いて、アルミナ以外の各種の無機多孔性構造体を作製することができ、本発明にも好ましく適用できる。

【0016】例えば、特開平6-32675号公報に開示されるように、自己組織化により作製した陽極酸化アルミナ皮膜を用いて、細孔の凹凸構造をポリメタクリル酸メチルなどの重合体に一度転写した後、転写体上にゾルゲル反応などによって無機金属酸化物の層を形成させる方法によって、各種の材料からなる多孔性ナノ構造体を作製することができる。これらの方法によって作製される多孔性ナノ構造体も、本発明において支持体として用いることができる。さらに、特開平6-200378号公報に開示される転写方法によって作られる金属などの多孔性構造体、特開平8-186245号公報に示される方法で形成されるシリコンなどを主体とする多孔性構造体も本発明の支持体として用いることができる。

【0017】支持体の作製法としてアルミナ皮膜の陽極電解酸化合成法を利用すると、複数の細孔が二次元的な規則性を有するとともに密な(開口率が高い)配列に配置された多孔性アルミナが得られるので好ましい。通常、前記方法で作製された多孔性アルミナは、アルミニウム基板上に積層された多孔性膜として得られる。本発明においては、アルミニウム基板と多孔性アルミナの積層体を支持体として用いることもできるし、アルミニウム基板を溶剤により除去した後、多孔性アルミナのみを支持体として用いることもできる。アルミニウム基板を除去することによって前記複数の細孔は底部にも開口部を有する貫通孔となる。さらに、アルミニウム基板から多孔性アルミナ層のみを採取した後、これを他の基板

(例えば、ガラス基板等)に積層した積層体を支持体として用いることもできる。多孔性アルミナをガラス基板等の他の基板に積層した後、加熱処理を施してもよい。

【0018】本発明で用いる規則的細孔配列を持つ支持体の材料としては、無機材料および有機材料のいずれも用いることができる。好ましい材料としては、電気的に絶縁性の無機材料としてアルミナ(特に陽極酸化アルミナ)、シリカ、酸化ジルコニウム、SiC、ガラス、テフロン(登録商標)など;電気的に絶縁性の有機材料および高分子樹脂として、ポリイミド、ポリスルホン酸、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネートなど;半導体を含む金属酸化物材料として、 TiO_2 、 $SrTiO_3$ 、 ZnO 、 SnO_2 、 $InSnO_3$ 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 CuO 、 CoO 、 MnO_2 、 V_2O_5 、など;化合物半導体を含む金属カルコゲナイドおよび多元素複合化合物として、 CdS 、 $CdSe$ 、 ZnS 、 GaP 、 $GaAs$ 、 InP 、 FeS_2 、 PbS 、 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ などに代表されるいわゆる化合物半導体、ペロブスカイト構造を有する化合物や複合化合物等;金属および半金属材料として、金、白金、銀、銅、クロム、亜鉛、スズ、チタン、タングステン、アルミニウム、ニッケル、鉄、シリコン、ゲルマニウムなど;炭素材料として、グラファイト、グラシーカーボン、ダイヤモンドなど;が挙げられる。

【0019】本発明に用いられる前記支持体は、単一の材料から構成されていてもよく、複数の材料から構成されていてもよい。前記支持体が複数の材料から構成される場合は、細孔内の壁材と底材、または細孔の上部と下部というように、構造体の部分によって材料を変えた構成が好ましい。前記支持体の前記細孔内部の少なくとも一部(好ましくは細孔の壁)を構成している材料は、電気的に絶縁性の材料(本明細書において「絶縁性材料」という場合はこの意味で用いている)であるのが好ましい。中でも、金属のカルコゲナイド(例えば酸化物、硫化物、セレン化物等)が好ましく、金属酸化物がより好ましく、アルミナが最も好ましい。また、細孔の底部が塞がった構造を有する支持体、即ち、複数の細孔を有する多孔性層と、非多孔性層とを積層した構造を有する支持体では、多孔性層と非多孔性層の材料とは異なっている。非多孔性層の材料としては、導電性の材料が好ましく、特に好ましい材料は導電性の金属もしくは炭素材料である。さらに、前記非多孔性の層は、互いに異なる材料からなる2以上の層から構成されていてもよい。

【0020】前記支持体は、平板状の形状を有しているのが好ましい。前記支持体が平板形状を有する場合、前記多孔性の面に対して垂直方向の支持体の厚みは、好ましくは100nm~2mmであり、より好ましくは500nm~1mmであり、さらに好ましくは1~500μmである。前記細孔は底部にも開口部を有する貫通孔で

あっても、底部が閉じた非貫通孔であってもよい。前記細孔が貫通孔である場合は、前記支持体の厚みは細孔の深さに一致し、非貫通孔の場合は、前記細孔の深さとその下に配置された非多孔性の層の厚みとの合計になる。

【0021】次に、本発明に用いられる発光性有機材料および電荷輸送性材料について説明する。本発明においては、上記の支持体の細孔内部に、発光性有機材料および電荷輸送性材料が内包されていることを特徴とする。本発明では、前記発光性有機化合物と電荷輸送性材料とを、細孔内部において物理的または電気的に互いに接した状態とすることにより、発光性有機材料からの発光の取り出し効率を改善している。

【0022】本明細書において、「発光性有機材料」とは、電磁波の吸収や電子の酸化還元などの電子的励起を受けた結果として、乾燥した薄膜または粉末の固体状態で、0~150℃の温度範囲において発光する有機化合物(金属錯体も含む)をいう。ここで、発光とは、蛍光およびリン光のいずれか、または双方を含む意味で用いる。電場を加えると発光する電界発光(エレクトロルミネッセンス)性有機材料が良く知られているが、本発明にも好ましく用いられる。前記発光性有機材料は、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。また、前記発光性有機化合物は、1種類を単独で用いてもまたは2種以上を併用してもよい。

【0023】前記発光性有機材料としては、リン光性有機化合物および金属錯体が好ましい。金属錯体の中にはリン光性を示すものもあり、かかる金属錯体も好ましく用いられる。本発明においては、特にオルトメタル化錯体を用いることが発光効率向上の観点から非常に望ましい。オルトメタル化錯体とは、例えば、山本明夫著「有機金属化学—基礎と応用—」150頁、232頁、裳華房社(1982年発行);H.Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」71~77頁、135~146頁、Springer-Verlag社(1987年発行);等に記載されている化合物群の総称である。オルトメタル化錯体を形成する配位子としては、種々のものがあり、上記文献中にも記載されている。好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は置換基を有していてもよい。オルトメタル化錯体の中心金属としては、Ir、PdおよびPt等が挙げられるが、イリジウム(Ir)錯体が特に好ましい。前記オルトメタル化錯体は、オルトメタル化錯体を形成するのに必要な配位子以外に、他の配位子を有していてもよい。なお、前記オルトメタル化錯体には、三重項励起子から発光する化合物も含まれ、発光効率向上の観点から好ましい。

【0024】この他、本発明において使用可能な発光性

有機化合物の例を以下に挙げるが、本発明に用いられる発光性有機化合物は以下のものに限定されるものではなく、励起されて蛍光またはリン光を発することのできる化合物であればいずれを用いてもよい。発光性有機化合物としては、オキシノイド化合物、ペリレン化合物、クマリン化合物、アザクマリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ペリノン化合物、ピロロピロール化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物、フルオレン化合物、フルオランテン化合物、テトラセン化合物、ビレン化合物、コロネン化合物、キノロン化合物、アザキノロン化合物、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、ローダミン化合物、クリセン化合物、フェナントレン化合物、シクロペンタジエン化合物、スチルベン化合物、ジフェニルキノン化合物、スチリル化合物、ジスチリルベンゼン化合物、プタジエン化合物、ジシアノメチレンピラン化合物、ジシアノメチレンチオピラン化合物、フルオレセイン化合物、ビリリウム化合物、チアビリリウム化合物、セレナビリリウム化合物、テルロビリリウム化合物、芳香族アルダジエン化合物、オリゴフェニレン化合物、キサンテン化合物及びチオキサンテン化合物、シアニン化合物、アクリジン化合物、アクリドン化合物、キノリン化合物などが挙げられる。

【0025】また、前記発光性有機材料は、それ自身が高分子化合物であるか、または高分子化合物とともに細孔に内包されていると、発光効率を高くできるので好ましい。発光性高分子化合物としては、MEH-PPVなどのポリ-p-フェニレンビニレン(PPV)誘導体；ポリフルオレン誘導体、ポリチオフェン誘導体等のπ共役系の高分子化合物；低分子色素とテトラフェニルジアミンやトリフェニルアミンを主鎖や側鎖に導入したポリマー；等が挙げられる。また、前記発光性有機化合物とともに細孔内に充填される化合物については特に制限はないが、上記例示した発光性高分子化合物を用いるのが好ましい。また、発光性高分子化合物と発光性低分子化合物とを併用することもできる。

【0026】発光波長領域が互いに異なる複数の発光性有機材料を、細孔内に別々に内包させてもよい。例えば、発光波長領域が、青色領域、緑色領域および赤色領域である発光性有機材料をそれぞれ用いて、これらの発光性有機材料を各々別の細孔に内包させることができる。前記複数の細孔を青色発光細孔群、緑色発光細孔群および赤色発光細孔群に分割して、各群を規則的に配置することにより、カラーフィルターを用いることなく、フルカラーの光を高密度しかも高効率で発光可能な発光性ナノ構造体を作製することができる。

【0027】次に、本発明において、上記の発光性有機材料とともに、細孔中に内包させる電荷輸送性材料について説明する。本明細書において「電荷輸送性材料」とは、電子もしくは正孔のいずれかを伝播し輸送する能力のある材料をいい、電子もしくは正孔に対して伝導性を

示す材料をいう。電荷輸送性材料の概念に含まれるものとして、電子を輸送可能な材料として定義される電子輸送材料（一般的に、「電子伝導材料」および「導電性材料」といわれている、炭素材料および金属材料も含む）、および正孔を輸送可能もしくは放出し注入可能な材料として定義される正孔輸送材料（一般的に、「正孔注入材料」といわれている材料も含む）がある。

【0028】前記正孔輸送材料としては、有機材料であっても、または無機材料であってもよく、両者を組み合わせて使用することもできる。有機正孔輸送材料としては、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(4-メトキシフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン(J. Hagen et al., Synthetic Metal 89(1997) 215-220)、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N'-ジ-p-メトキシフェニルアミン) 9, 9'-スビロビフルオレン(Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585 およびWO97/10617号公報)、1, 1'-ビス{4-(ジ-p-トリルアミノ)フェニル}シクロヘキサンの3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン化合物(特開昭59-194393号公報)、4, 4'-ビス[(N-1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン(特開平5-234681号公報)、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン(米国特許第4, 923, 774号明細書および特開平4-308688号公報)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン(米国特許第4, 764, 625号明細書)、α, α', α'-テトラメチル-α, α'-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-p-キシレン(特開平3-269084号公報)、p-フェニレンジアミン誘導体、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体(特開平4-129271号公報)、ビレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物(特開平4-175395号公報)、エチレン基で3級芳香族アミンユニットを連結した芳香族ジアミン(特開平4-264189号公報)、スチリル構造を有する芳香族ジアミン(特開平4-290851号公報)、ベンジルフェニル化合物(特開平4-364153号公報)、フルオレン基で3級アミンを連結したもの(特開平5-25473号公報)、トリアミン化合物(特開平5-239455号公報)、ビスジビリルアミノビフェニル(特開平5-320634号公報)、N, N, N-トリフェニルアミン誘導体(特開平6-1972号公報)、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン(特開平7-138562号公報)、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体(特開平7-252474号公報)等々に示される芳香族アミン類を好ましく用い

ることができる。

【0029】また、 α -オクチルチオフェンおよび α 、 ω -ジヘキシル- α -オクチルチオフェン(Adv. Mater., 1997, 9, NO.7, p557)、ヘキサデシルドデシチオフェン(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995, 34, No.3, p303-307)、2, 8-ジヘキシルアンスラ[2, 3-b: 6, 7-b']ジチオフェン(JACS, Vol120, NO.4, 1998, p664-672)等のオリゴチオフェン化合物、ポリピロール(K. Murakoshi et al., Chem. Lett. 1997, p471)、Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers Vol.1, 2, 3, 4 (NALWA著, WILEY出版)に記載されているポリアセチレンおよびその誘導体、ポリ(p-フェニレン)およびその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリトルイジンおよびその誘導体等の導電性高分子を好ましく使用することができる。正孔(ホール)輸送材料には、Nature, Vol.395, 8 Oct. 1998, p583-585に記載されているようにドーパントレベルをコントロールするため、トリス(4-ブロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネートのようなカチオンラジカルを含有する化合物を添加したり、または酸化物半導体表面のポテンシャル制御(空間電荷層の補償)を行うためにLi[(CF₃SO₂)₂N]のような塩を添加してもよい。

【0030】無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができる。p型無機化合物半導体のバンドギャップは色素吸収を妨げないため大きいことが好ましい。p型無機化合物半導体のバンドギャップは、2 eV以上であることが好ましく、2.5 eV以上であることがより好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは色素ホールを還元するためには、色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。本発明に正孔輸送材料として用いられるp型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は、一般的には、4.5 eV~5.5 eVであり、より好ましくは4.7 eV~5.3 eVである。本発明に好ましく使用されるp型無機化合物半導体は一価の銅を含む化合物半導体であり、一価の銅を含む化合物半導体としてはCuI、CuSCN、CuInS₂、Cu(In, Ga)Se₂、CuGaSe₂、Cu₂O、CuS、CuGaS₂、CuInS₂、CuAlSe₂などが挙げられる。この中でもCuIおよびCuSCNが好ましく、CuIが最も好ましい。銅を含む化合物以外にも、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₃、Cr₂O₃等のp型無機化合物半導体も好ましく用いられる。

【0031】前記有機正孔輸送材料の正孔移動度は、好ましくは $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} \sim 1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であり、より好ましくは 1.0

$\times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} \sim 1.0 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であり、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ である。また、前記正孔輸送材料が前記p型無機化合物半導体を含有する場合、その好ましい正孔移動度は、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} \sim 1.0 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であり、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} \sim 1.0 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ である。本発明に使用する正孔輸送材料の好ましい導電率は $1.0 \times 10^{-8} \text{ S/cm} \sim 1.0 \times 10^3 \text{ S/cm}$ であり、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm} \sim 10 \text{ S/cm}$ である。

【0032】本発明に使用可能な電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ペリレンテトラカルボキシル誘導体、アントラキノジメタン誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、ペリノン誘導体、オキシニ誘導体、キノリン錯体誘導体などの化合物が挙げられる。また、一般的には電子伝導材料(または導電性材料)といわれている、炭素材料および金属材料を電子輸送材料として用いることができる。金属材料としては、アルミニウム、銅、金、白金、クロム等の金属;酸化錫、酸化錫インジウム(ITO)、酸化亜鉛インジウムなどの導電性金属酸化物;Li、Kなどのアルカリ金属;Mg、Caなどのアルカリ土類金属;が挙げられる。炭素材料としては、グラファイト、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、フラーレン、およびカーボンナノチューブなどが挙げられる。

【0033】前記電子輸送材料の電子移動度は、好ましくは $1.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であり、より好ましくは $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ であり、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ である。

【0034】本発明において、前記発光性有機材料および電荷輸送性材料は、細孔内において導電性材料と物理的に接触しているのが好ましい。前記導電性材料については、特に制限されないが、中でも、導電性の高い金属材料または炭素材料が好ましい。例えば、細孔の底部に導電性材料からなる導電層を形成し、該導電層上に前記発光性有機材料等を導入することによって、前記発光性有機材料等を導電性材料に接触させることができる。前記金属材料としては、抵抗の低いアルミニウム、銅なども好ましいが、内包する有機発光素子の構成により選択することが好ましい。例えば、細孔材料より発光性有機材料に正孔を注入したい場合は、仕事関数の大きい材料が特に好ましく、金や白金を用いることができる。近年

では比較の仕事関数が大きくなくとも、例えばVI族の金属材料を用いることで充分に正孔が注入できるという報告もあり、VI族の金属材料の中ではクロムが好ましい。また、金属酸化材料を用いることもでき、例えば、酸化錫、酸化錫インジウム（ITO）、酸化亜鉛インジウムなどは光透過性の薄膜を形成可能な材料が好ましい。一方、細孔材料より発光性有機材料に電子を注入したい場合は、仕事関数の低いLiおよびKなどのアルカリ金属；Mg、Caなどのアルカリ土類金属；等が電子注入性が高い点で好ましい。また、酸化されにくく安定なアルミニウムなども好ましい。安定性と電子注入性を両立させるために、2種以上の材料を含む層を細孔の底部に形成してもよく、それらの材料については特開平2-15595号公報および特開平5-121172号公報に詳しく記載されている。炭素材料としては、グラファイト、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、フラーレンおよびカーボンナノチューブが有用である。

【0035】また、発光性有機材料と物理的に接触している導電層は、電極の一部すなわち端子として作用していることが好ましい。また、前記端子は、電気的な等価回路上、細孔ごとに電気的に絶縁され独立した端子を構成していることが好ましい。例えば、細孔をアルミナ等の絶縁性材料で構成するとともに、細孔の底部に電析等を利用して導電性材料からなる導電層を形成した後、前記発光性有機材料等を細孔内に導入することで、細孔ごとに電気的に絶縁され独立した端子を構成可能な発光性ナノ構造体が得られる。また、前記導電層は、細孔の外部に配置されていてもよく、例えば、貫通孔の細孔を有する構造体を導電性材料からなる電極（好ましくはバターン電極）上に配置し、細孔内部の発光性有機材料等を該電極に露出させることによって、双方が接触した状態も好ましい。

【0036】本発明において、前記発光性有機材料および電荷輸送性材料は、いずれも前記支持体の細孔の内部において、細孔を構成する材料に対する化学的吸着もしくは物理的吸着によって固定化された状態で内包されていてもよいし、または細孔の内壁や底を構成している材料と一部または全部が共有結合によって化学的に結合された状態で内包されていてもよい。また、前記発光性有機材料および電荷輸送性材料は、あらかじめ細孔内に化学的結合または化学的もしくは物理的吸着によって担持された一次材料（たとえば、有機シラン化合物などのカップリング化合物、脂質二分子膜、合成高分子など）が仲介となって、これに化学的結合または化学的もしくは物理的吸着によって固定化された状態で内包されていてもよい。

【0037】前記発光性有機化合物と電荷輸送性材料は、前記支持体の細孔内において物理的または電気的に互いに接触している必要がある。例えば、前記発光性有機化合物からなる層と前記電荷輸送性材料からなる層を

細孔内部で積層することによって、互いに接触した状態で細孔に内包させることができる。また、前記発光性有機材料と前記電荷輸送性材料とをあらかじめ混合しておき、該混合物を細孔内部に導入して、双方の材料を含む有機層を細孔内部に形成することによって、互いに接触した状態で細孔に内包させることができる。細孔内部に形成される前記発光性有機材料を少なくとも含む有機層の厚さは、20nm～1900nmであるのが好ましく、30～800nmであるのがより好ましい。

【0038】前記支持体の細孔内に、発光性有機材料および電荷輸送性材料（正孔輸送材料および／または電子輸送材料（導電性材料を含む））の発光機能の要素となる材料を挿入し、定着させる手段としては、前記支持体の多孔性面に、前記材料を任意の溶媒に溶解した溶液を順次塗布し、その後、溶媒を乾燥除去して溶質である前記材料を細孔内に固化させる方法；前記多孔性面上に、前記材料を任意の溶媒に溶解した溶液を印刷し、所望により、その後、溶媒を乾燥除去して溶質である前記材料を細孔内に固化させる湿式印刷方法；蒸着などの真空製膜法を用いる方法；などが挙げられる。塗布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法など；メタリング系としてエアナイフ法、ブレード法など；またアプリケーションとメタリングを同一部分にできるものとして、特公昭58-4589号公報に開示されているワイヤーバー法、米国特許第2681294号、同2761419号、同2761791号等の明細書に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法など；が好ましい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。湿式印刷方法としては、凸版、オフセットおよびグラビアの3大印刷法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷などが好ましい。真空製膜法としては、抵抗加熱真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、MOVPE法、MBE法、PLD法等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中から、液粘度やウェット厚さに応じて、好ましい方法を選択することができる。

【0039】また、支持体の複数の細孔を2以上の区画に分割して、区画ごとに異なる発光性有機材料を充填する場合は、それぞれの発光性有機材料を極微量溶液として細孔表面に点着し、細孔中に注入することにより行うことができるが、例えば、バイオ素子の分野でDNAマイクロアレイの作製装置（アレイヤー）に通常使われる溶液点着用のチップであるスタンプピンなどを活用することができる。スタンプピンの例は、S. D. Roseら、Association for Laboratory Automation 3, 53（1998）に開示されているPin&Ring方式を含め、応用物理、69、p1415（2000）に記載されている。ピン方式以外の方法としては、ピエゾ圧電素子を用いたインクジェット式のアレイヤーとして、A. V. Lem

moら、Anal. Chem. 69, 543 (1997)に報告される非接触式のpL（ピコリットル）スケールの精度の分注器が有用である。これらのアレイヤーを用いて、前記支持体の細孔中に、数 μm ～数十 μm のサイズオーダーの区分領域に分割して、互いに異なる発光波長を有する領域を形成することができる。

【0040】本発明の発光素子は、本発明の発光性ナノ構造体を用いて構成され、その形態については特に限定されない。本発明の発光素子の一実施形態としては、前記発光性ナノ構造体と、前記支持体の細孔に内包される前記発光性有機材料および電荷輸送性材料に電圧を供与する手段とを備えた発光素子が挙げられる。前記電圧を供与する手段は、例えば、支持体の細孔に内包された発光性有機材料および電荷輸送性材料に接触して配置される電極等により構成できる。前記電圧を供与する手段は、個々の細孔ごとに電圧を供与可能に構成されているのが好ましい。

【0041】図1に、本発明に係わるエレクトロルミネッセンス（EL）素子の一実施形態の概略断面図を示す。EL素子10は、複数の細孔14を有する多孔性薄膜12を有する。多孔性薄膜12は、例えば、アルミナ等の絶縁性材料であるのが好ましい。細孔14の内部には、高分子化合物と電界発光性有機材料と電荷輸送性材料（例えば、正孔輸送材料）とを含む有機層16および透明な導電性材料からなる導電層18が形成されている。ここで、導電層18は、有機層16とパターン電極20との電気的コンタクトを補強する目的で補助的に設けられる層であり、省略してもよい。有機層16において、発光性有機材料と電荷輸送性材料は互いに接している。多孔性薄膜12の下部には、パターン電極20付きの基板22が配置されていて、1つのパターン電極20が複数の配列した細孔14内部の導電層18と接している。パターン電極20および基板22は光透過性であるのが好ましく、例えば、パターン電極20には酸化インジウムスズ等を、基板22にはガラス板等を用いるのが好ましい。一方、多孔性薄膜12の、基板22が配置されているのと反対側の面には、パターン電極24が、パターン電極20と直行する配列で配置されていて、1つのパターン電極24が複数の配列した細孔14内部に形成された有機層16と接している。パターン電極24は、例えば、アルミニウムから構成することができる。発光素子10は、パターン電極20とパターン電極24とを適宜組み合わせることにより、所望の位置の細孔14内部の有機層16に電圧を供与可能に構成されている。

【0042】パターン電極20とパターン電極24とを組み合わせ、所望の位置の細孔14内部の有機層16に電圧を供与すると、有機層16には、パターン電極20（陽極）からホールが注入され、およびパターン電極24（陰極）から電子が注入され、有機層16内部で再

結合し、有機層16中の発光性有機材料が励起状態になる。基板22側からは、発光性有機材料が励起状態から基底状態に戻る際に放出する光を観測することができる。本実施の形態の発光素子は、光の取り出し効率が改善されているので、高い発光効率を示す。

【0043】本発明の発光素子の好ましい使用形態としては、発光表示材料としては高密度カラー光表示材料やインテリア用などの光照明材料などが挙げられる。また、本発明の発光性ナノ構造体を二次元発光アレイとして用いる光通信情報伝達素子ならびに情報変換素子、画像情報演算素子の形態も好ましい。さらに、本発明の発光素子を、モノクロならびにカラー印刷用感光材料等に用いる露光光源として応用することも可能である。

【0044】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0045】〔実施例1〕図1に示す発光素子10と同様の構造の発光素子を作製した。但し、導電層18は形成しなかった。また、パターン電極層26は2層の積層構造とした。

1. 平面細孔配列を持つナノ多孔性構造体の作製
リン酸56質量%、硫酸14質量%、エチレングリコール3質量%含む電解水溶液に、純度99.99%のアルミニウムの地金基板（厚さ0.5mm、電解の有効表面積2 cm^2 ）を作用極、炭素電極を対極として浸漬し、温度60℃で作用極を正極として0.5Aの定電流を4分間流し、電解エッチング処理を行い、アルミニウム基板の表面を光学的に平坦な鏡面に仕上げた。

【0046】得られた鏡面アルミニウム基板を0.3mol/Lの硫酸水溶液に浸漬し、温度20℃で25Vの電圧を20分間印加して、アルミニウム表面の陽極酸化処理を行った。以上のようにして、アルミニウム基板の表面に厚さ約700nmの酸化アルミニウムの皮膜を形成した。走査型電子顕微鏡（SEM）により皮膜表面を観察したところ、皮膜表面には、平均の口径が120nmの円形の開口部が、中心間距離200nmの等間隔で網目状に六方最密充填の配置（開口部が正三角形の頂点を占める配置）で、二次元的に規則性をもって配列していることが確認できた。また、前記網目構造の面に対して垂直な破断面を観察した結果、前記開口部を有する細孔の深さは約650nmであることがわかった。また、電解条件（温度、時間、電解液組成）を変えたアルミナの陽極酸化処理、ならびに陽極酸化膜の希リン酸によるエッチング処理（口径の拡大処理）によって、細孔の平均口径が20nm～400nmの範囲で異なるアルミニウム基板を作製した。また、電解時間を延長し、アルミナ薄膜を成長させることによって、細孔の深さの異なる

試料を作製し、細孔の深さが、50nmから3000nmの範囲で異なる多孔質構造体を作製した。

【0047】2. 細孔の深さの調整と電極基板の作製
Lagmuir-Blodgett薄膜製造装置を用いて、上記の多孔性支持体のアルミニウム面を下にして、リン酸の希釈水溶液が入った水槽に浮かべて、アルミニウム面を15℃でエッチング処理し、エッチング時間を制御することにより、アルミニウム基板を溶解して多孔性アルミナ薄膜を得た。エッチングは、水槽の溶液を中和することにより停止した。一方、真空スパッタリングにより、酸化インジウムスズ（ITO）の透明導電膜（厚さ0.22μm、抵抗10ohm/cm²）をガラス基板上に形成し、且つ該ITO薄膜をリソグラフィーによって、幅10μm、間隔10μmの格子状パターンとして、パターン電極とした。なお、このパターン電極が形成されたガラス基板の面は、1cm×1cmであった。このパターン電極基板をテフロン製支持体に固定し、水槽中に垂直に浸漬してからゆっくりと低速で引き上げ、基板のパターン電極面上に、水面上の多孔性アルミナ薄膜を付着させた。さらに、多孔性アルミナ薄膜が被覆されたパターン電極基板を、電気炉で600℃、30分加熱処理した。こうして、多孔性アルミナ薄膜がパターン電極上に固定化された。

【0048】3. 細孔中への有機発光素子の設置

ホストポリマーとして下記化合物1（PVK）400mg、電荷輸送性材料（この場合は電子輸送材料）として下記化合物2（PBD）120mg、そして発光性有機材料として下記化合物3（Ir（ppy）₃）10mgを、ジクロロエタン40gと混合し、アルゴンガスを充填したグローボックス中（露点は-60°）で、超音波で浮遊物が全くなくなるまで溶解させた（約24時間）。この溶液を、グローボックス中でインクジェット吐出器に装填し、上記で作製したパターン電極付き多孔性アルミナ薄膜に対して吐出させた。該吐出条件は乾膜厚みで100nmになるように、吐出条件をコントロールした。該材料を吐出させた後、そのままグローボックス中で充分乾燥させ（約2時間）、直結された真空装置に搬送した。その後、真空蒸着装置を用いてLiFの層およびAlの層をそれぞれ0.3nmと0.4μmの厚みで、多孔性アルミナ層のITO電極と接触している面と対向する面に蒸着により形成した。LiFの層およびAlの層は、ITOパターン電極と直交する格子状パターンで、幅10μm且つ間隔10μmで形成した。

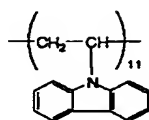
【0049】基板を下記表1に示す基板に種々代えた以外は、同様にして発光素子を作製した。

【0050】

【化1】

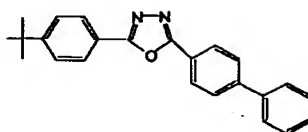
19

化合物1



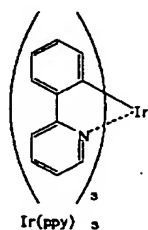
PVK

化合物2

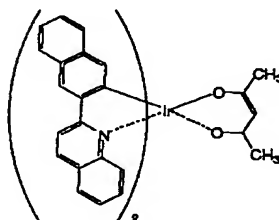


PBD

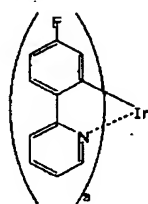
化合物3

Ir(ppy)₃

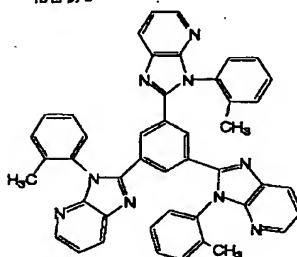
化合物4



化合物5



化合物6



【0051】4. 多孔性構造体を用いない比較例の作製
なお、比較例として、ITOパターニング基板に多孔性
アルミナ薄膜を配置しなかった以外は全く同様にして、
素子を作製した。

【0052】5. 素子の発光特性の評価
作製した下記表1に示す発光素子それぞれについて、グ
ローボックス中で、ソースメーター（ケースレー240
0）を用いて電圧を印加し、その電流値を測定した。ま
た、そのときの発光輝度をトプコン社の微小面積測定輝

度計BM-5Aを用いて測定した。また、浜松フォトニ
クス製PMA-11により発光スペクトルを測定し、輝
度と発光スペクトルより放出光子数、電流値と発光素子
の面積から入力電子数を求め、その比から外部量子効率
を求めた。下記表1に、各々の発光素子の発光輝度が1
00cd/m²の状態における発光効率を示す。

【0053】

【表1】

表1 細孔サイズの異なる支持体を用いて作製した発光素子それぞれの発光効率

素子No	細孔形状の 均一性	細孔の口径 (nm)	細孔の深さ (nm)	発光の効率 (%)	備考
1	やや悪し	20	200	8.8	比較例
2	やや悪し	40	500	9.5	比較例
3	良し	55	500	11.5	本発明
4	良し	120	650	12.1	本発明
5	良し	190	650	12.5	本発明
6	良し	220	550	9.0	比較例
7	良し	400	700	9.2	比較例
8	良し	120	900	11.0	本発明
9	良し	200	1500	10.2	本発明
10	良し	200	1800	10.5	本発明
11	良し	220	2200	9.5	比較例
12	良し	220	3000	9.5	比較例
13	細孔なし(細孔 構造体使わず)	—	—	8.2	比較例

【0054】表1に示す結果から、発光輝度100cd/m²において、比較例の素子は発光効率が8.2%であったのに対し、本発明の発光素子は10%以上の値であった。

【0055】[実施例2] 実施例1において、発光性有機材料として化合物3に代えて、下記表2に示す各種の発光性有機材料を用いて発光素子を作製した。用いた支*

* 持体については、表1の発光素子No4と同じで、口径120nm、深さ650nmの細孔を有する支持体を用いた。実施例1と同様に各々発光素子の発光効率を測定した。その結果を下記表2に示す。

【0056】

【表2】

表2 発光性有機材料が異なる発光素子それぞれについての発光効率の比較

素子No	発光性有機材料	細孔の口径 (nm)	細孔の深さ (nm)	発光色	発光の効率 (%)
4	化合物3	120	650	緑	12.1
14	化合物4	120	650	赤	8.0
15	化合物5	120	650	青〜緑	12.0
16	ポリ(9-フェニル-9H-カレバレン) (PPV)	120	650	緑	1.8
17	クマリン6	120	650	緑	1.0

【0057】基板を、素子1、2、6および7と同一の基板にそれぞれ代えて、下記表2に示す各種の発光性有機材料を用いて発光素子を作製した。同様に発光効率を測定したところ、いずれも表2に示した結果より80%以下に低下していた。

【0058】[実施例3] 実施例1で作製した発光素子についての構成中、発光性有機材料以外の構成素材(細孔構造体、電子輸送材料)の種類や条件を変更して素子を作製した。特開平6-32675号公報などに開示される転写方法に従って、自己組織化で作製した陽極酸化

アルミナ皮膜を出発として、細孔の凹凸構造をポリメタクリル酸メチルなどの重合体に一度転写した後、転写体上にゾルゲル反応によって無機酸化物の層を形成させる方法によって、絶縁体の酸化ジルコニウム(ZrO₂)ならびにn型半導体の酸化亜鉛(ZnO)からなる多孔性ナノ構造体を作製した。また、同様にして作製したポリマー転写体上に真空スパッタリング法によってアルミニウムを蒸着し、アルミニウムからなる多孔性ナノ構造体を作製した。

【0059】作製した種々の多孔性ナノ構造体の細孔中

に、実施例1と同様にして、発光性有機材料等を含む材料を充填した。但し、発光性有機材料等を含む材料の量を代えることによって、細孔内の形成した有機化合物層の乾膜全体の厚みを20～1800nmの範囲で種々異なる発光素子を作製した。さらに、本発明の素子に対する比較として、発光性有機材料に対して電荷輸送性材料（この場合は電子伝導材料）を混合せずに、電荷輸送性*

*材料を構成中に有しない素子（素子No. 22）も作製した。以上のように構成が異なる各種の素子について、実施例1と同様にして素子の発光効率を計測した。その結果を下記表3に示す。

【0060】

【表3】

表3 支持体の材料が異なる発光素子それぞれについての発光効率の比較

素子No	細孔構造体の材料	細孔構造体の電気的物性	電子伝導材料	細孔中の有機化合物層の平均厚み(nm)	発光の効率(%)
4	Al ₂ O ₃	絶縁性	化合物2	100	12.1
18	Al ₂ O ₃	絶縁性	化合物6	100	13.0
19	ZrO ₂	絶縁性	化合物2	100	12.2
20	ZnO	半導体	化合物2	100	11.0
21	Al	電気伝導性	化合物2	100	2.5
22	Al ₂ O ₃	絶縁性	なし	100	1.0
23	Al ₂ O ₃	絶縁性	化合物2	10	9.8
24	Al ₂ O ₃	絶縁性	化合物2	20	10.5
25	Al ₂ O ₃	絶縁性	化合物2	30	12.0
26	Al ₂ O ₃	絶縁性	化合物2	50	12.1
27	Al ₂ O ₃	絶縁性	化合物2	200	12.5
28	Al ₂ O ₃	絶縁性	化合物2	500	12.2
29	Al ₂ O ₃	絶縁性	化合物2	800	12.5
30	Al ₂ O ₃	絶縁性	化合物2	1500	12.0
31	Al ₂ O ₃	絶縁性	化合物2	1800	11.0
32	Al ₂ O ₃	絶縁性	化合物2	2000	9.8

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、高い発光効率を有する、特に、光の取り出し効率が改善された、発光性ナノ構造体および発光素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる発光素子の一実施形態の概略断面図である。

【符号の説明】

- 10 EL素子
- 12 多孔性薄膜
- 14 細孔
- 16 有機層
- 18 導電層
- 20 パターン電極
- 22 基板
- 24 パターン電極

〔図1〕

